

**ROOM TEMPERATURE CURING COMPOSITION****Publication number:** JP2000129126**Publication date:** 2000-05-09**Inventor:** DOI TAKAO; TSURUOKA KAORU; WATABE TAKASHI;  
HAYASHI TOMOYOSHI**Applicant:** ASAHI GLASS CO LTD**Classification:****- international:** C08K5/098; C08K5/17; C08K5/54; C08K5/5419;  
C08K5/5445; C08L83/04; C08K5/00; C08L83/00;  
(IPC1-7): C08L83/04; C08K5/098; C08K5/17;  
C08K5/5419; C08K5/5445**- European:****Application number:** JP19980301435 19981022**Priority number(s):** JP19980301435 19981022[Report a data error here](#)**Abstract of JP2000129126**

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To prepare a room temperature curing composition capable of showing curing characteristics, especially excellent surface initial adhesion and hardenability by adopting a specific silicon compound. **SOLUTION:** This room temperature curing composition comprises (A) a polymer having a hydrolyzable silicon group of formula I [wherein, R1 is a 1-20C monovalent organic group; X is hydroxy group or a hydrolyzable one; (a) is 1, 2 and 3], the part or the whole of which has a hydrolyzable silicon group of formula I [wherein, (a) is 3], (B) a curing catalyst (preferably comprising a metal salt selected from a carboxylate of divalent tin, bismuth or lead, and an organic amine compound) and (C) an silicon compound having a group of formula II [wherein, R2 a 1-20C monovalent hydrocarbon or H] and forming a compound of the formula: R23SiOH by hydrolysis. It is preferable that the component A has 8,000-50,000 molecular weight and is an polyalkylene polymer having the hydrolyzable silicon group of formula I. The room temperature curing composition can be set in the presence of hygroscopic moisture.

---

Data supplied from the esp@cenet database - Worldwide

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2000-129126

(P2000-129126A)

(43) 公開日 平成12年5月9日 (2000.5.9)

(51) Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	テマコード (参考)
C 0 8 L 83/04		C 0 8 L 83/04	4 J 0 0 2
C 0 8 K 5/098		C 0 8 K 5/098	
5/17		5/17	
5/5419		5/54	C
5/5445			G

審査請求 未請求 請求項の数15 O L (全 16 頁)

(21) 出願番号 特願平10-301435

(22) 出願日 平成10年10月22日 (1998. 10. 22)

(71) 出願人 000000044

旭硝子株式会社

東京都千代田区有楽町一丁目12番1号

(72) 発明者 土居 孝夫

神奈川県横浜市神奈川区羽沢町1150番地

旭硝子株式会社内

(72) 発明者 鶴岡 薫

神奈川県横浜市神奈川区羽沢町1150番地

旭硝子株式会社内

(72) 発明者 渡部 崇

神奈川県横浜市神奈川区羽沢町1150番地

旭硝子株式会社内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 室温硬化性組成物

(57) 【要約】

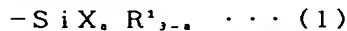
【課題】 表面タックと硬化性に優れる室温硬化性組成物の提供。

【解決手段】 3つの加水分解性基がケイ素に結合した加水分解性ケイ素基を必須成分として有する重合体

(A)、硬化触媒 (K)、およびトリアルキルシラノールを生成するケイ素化合物 (L) からなる硬化性組成物。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】下記式(1)で表される加水分解性ケイ素基を有する重合体であって、該重合体の一部または全部が式(1)のaが3である加水分解性ケイ素基を有する重合体である重合体(A)、硬化触媒(K)、および、式(2)で表される基を有しかつ加水分解により $R^1$ 、 $SiOH$ を生成するケイ素化合物(L)を含有する、室温硬化性組成物。



(式(1)中、 $R^1$ は炭素数1~20の置換または非置換の1価の有機基、Xは水酸基または加水分解性基、aは1、2または3を示す。ただし、 $R^1$ が複数個存在するときは、それらの $R^1$ は同じでも異なってもよく、Xが複数個存在するときは、それらのXは同じでも異なってもよい。)



(式(2)中、 $R^2$ は炭素数1~20の置換または非置換の1価の炭化水素基、または水素原子であり、複数個の $R^2$ は同じでも異なってもよい。)

【請求項2】重合体(A)の分子量が8000~50000である、請求項1記載の室温硬化性組成物。

【請求項3】重合体(A)が、式(1)で表される加水分解性ケイ素基を有するポリオキシアルキレン重合体(B)である、請求項1または2記載の室温硬化性組成物。

【請求項4】ポリオキシアルキレン重合体(B)の分子量分布 $M_w/M_n$ が1.7以下である、請求項3記載の室温硬化性組成物。

【請求項5】ポリオキシアルキレン重合体(B)が、開始剤の存在下、複合金属シアン化物錯体を触媒として環状エーテルを重合させて得られるポリオキシアルキレン重合体の末端に、式(1)で表される加水分解性ケイ素基を導入して得られる重合体である、請求項3または4記載の室温硬化性組成物。

【請求項6】ポリオキシアルキレン重合体(B)が、開始剤の存在下、環状エーテルを重合させて得られる、分子量分布 $M_w/M_n$ が1.7以下であるポリオキシアルキレン重合体の末端に、式(1)で表される加水分解性ケイ素基を導入して得られる重合体である、請求項3、4または5記載の室温硬化性組成物。

【請求項7】ポリオキシアルキレン重合体(B)が、さらに、重合性不飽和基含有単量体(C)を重合して得られる重合体(D)を含有する、請求項3、4、5または6記載の室温硬化性組成物。

【請求項8】ポリオキシアルキレン重合体(B)が、さらに、ポリオキシアルキレン重合体(B)中で重合性不飽和基含有単量体(C)を重合して得られる重合体(D)を含有する、請求項3、4、5または6記載の室温硬化性組成物。

【請求項9】重合性不飽和基含有単量体(C)の一部ま

たは全部が、重合性不飽和基を有し、かつ、グリシジル基および/または式(1)で表される加水分解性ケイ素基を有する単量体である、請求項7または8記載の室温硬化性組成物。

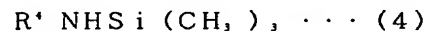
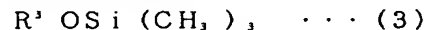
【請求項10】重合体(A)の一部または全部が、式(1)中のaが1または2である加水分解性ケイ素基および式(1)中のaが3である加水分解性ケイ素基を併有する重合体である、請求項1、2、3、5、6、7、8または9記載の室温硬化性組成物。

【請求項11】重合体(A)が、式(1)中のaが1または2である加水分解性ケイ素基を有する重合体および式(1)中のaが3である加水分解性ケイ素基を有する重合体の両方を含有する、請求項1、2、3、5、6、7、8または9記載の室温硬化性組成物。

【請求項12】重合体(A)が、加水分解性ケイ素基として式(1)中のaが3である加水分解性ケイ素基のみを有する重合体である、請求項1、2、3、5、6、7、8または9記載の室温硬化性組成物。

【請求項13】硬化触媒(K)が2価スズのカルボン酸塩、2価ビスマスのカルボン酸塩および2価鉛のカルボン酸塩から選ばれる金属塩と有機アミン化合物とからなる、請求項1、2、5、6、7、8、9、10、11または12記載の室温硬化性組成物。

【請求項14】ケイ素化合物(L)が、式(3)または式(4)で表される化合物である、請求項1、2、5、6、7、8、9、10、11、12または13記載の室温硬化性組成物。



(式(3)中、 $R^3$ は炭素数1~20の置換または非置換の1価の炭化水素基であり、式(4)中、 $R^4$ は1価の有機基である。)

【請求項15】ケイ素化合物(L)が、式(5)で表される化合物である、請求項1、2、5、6、7、8、9、10、11、12または13記載の室温硬化性組成物。



(式(5)中、 $R^5$ は炭素数1~20の多価ヒドロキシ化合物に由来する基であり、nは2以上である。)

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は湿分存在下で硬化する硬化性組成物に関する。

【0002】

【従来の技術】末端に加水分解性ケイ素基を有するポリオキシアルキレン重合体は、硬化物がゴム弾性を有するという特徴を生かし被覆組成物・密封組成物などの用途に用いられている。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】末端に加水分解性ケイ

素基を有する各種の重合体を硬化させてシーリング材、接着剤などに使用する方法はよく知られており、工業的に有用な方法である。このような重合体のうち、特に主鎖がポリオキシアルキレンである重合体は、室温で液状であり、かつ硬化物が比較的低温でも柔軟性を保持し、シーリング材、接着剤などに利用する場合好ましい特性を備えている。

【0004】そのような湿分硬化性の重合体としては、特公昭61-18582、特開平3-72527および特開平3-47825に記載されている、末端に加水分解性ケイ素基を有する重合体で、伸びや柔軟性を保持するためにケイ素原子1つ当たり2つの加水分解性基が結合してなる加水分解性ケイ素基を有するものや、特公昭58-10418および特公昭58-10430に記載されている、ケイ素原子1つ当たり3つの加水分解性基が結合してなる加水分解性ケイ素基を有する重合体であって、分子量が6000以下の比較的低分子量の重合体が知られている。

【0005】これまでに知られているこのような硬化性の重合体はほとんどがメチルジメトキシシリル基が末端基である重合体であるが、そのような重合体では分子量が大きくかつ末端加水分解性ケイ素基の数が多いため、硬化性が速いため、硬化性をさらに速くして同時に弾性率を低く抑ええることは非常に困難であった。他方、ケイ素原子1つ当たり3つの加水分解性基が結合したケイ素基を有する公知の重合体は、それ自身末端基の反応は非常に速くなるため硬化速度はある程度速くできるが、分子量が小さいことから硬化体の伸びや硬化体の破断強度などについては低いものであったし、分子量が短いため硬化速度もまだ不充分であった。

【0006】また、このような重合体は、シーリング材や弾性接着剤といった用途に使用する場合、硬化物が比較的低い弾性率でかつ大きな破断時伸度を持つものが好まれる場合が多い。しかしながら、このような重合体の硬化後の硬化物の弾性率を低くし、伸びを大きくしようとした場合、硬化物表面のべたつきが大きくなり、いわゆるタックが悪くなるという不都合を生じる。このようなタックはごみや砂などを表面に付着させる原因となるため、特にシーリング材など外装部分として使用する場合に問題があった。硬化物の弾性率を低下させ、かつタックを低減する方法として、メチルジメトキシシリル基末端の硬化性重合体に、加水分解によりトリメチルシラノールなどのモノシラノールを発生する化合物を添加する方法が特公平5-72426および特公平7-96648に記載されている。このような方法によって、たしかに、硬化性重合体の弾性率を低下し、かつ硬化物の表面タックを低減することが可能であるが、重合体の硬化速度特に、表面から遠い部分（深部）の硬化性が低下してしまう欠点があった。

【0007】以上のように、加水分解性ケイ素基を有す

る重合体に対して、その柔軟性や作業性を大きく悪化させることなく良好な硬化特性、低タック性を両立しうる組成が望まれていた。

【0008】

【課題を解決するための手段】本発明は、特定のケイ素化合物を用いることによる、硬化特性特に表面タックと硬化性にきわめて優れた室温硬化性組成物に関する下記の発明である。

【0009】下記式(1)で表される加水分解性ケイ素基を有する重合体であって、該重合体の一部または全部が式(1)のaが3である加水分解性ケイ素基を有する重合体である重合体(A)、硬化触媒(K)、および、式(2)で表される基を有しかつ加水分解により $R^1$ 、 $SiOH$ を生成するケイ素化合物(L)を含有する、室温硬化性組成物。

【0010】 $-SiX_aR^1_{3-a} \cdots (1)$

(式(1)中、 $R^1$ は炭素数1~20の置換または非置換の1価の有機基、Xは水酸基または加水分解性基、aは1、2または3を示す。ただし、 $R^1$ が複数個存在するときは、それらの $R^1$ は同じでも異なってもよく、Xが複数個存在するときは、それらのXは同じでも異なってもよい。)

$R^2 - Si - \cdots (2)$

(式(2)中、 $R^2$ は炭素数1~20の置換または非置換の1価の炭化水素基、または水素原子であり、複数個の $R^2$ は同じでも異なってもよい。)

【0011】(重合体(A))本発明において、重合体(A)の主鎖としては、ポリオキシアルキレン、ポリエステル、ポリカーボネート、ポリオレフィンなどが挙げられるが、本質的に主鎖がポリオキシアルキレンからなることが特に好ましい。以下、重合体(A)のうち主鎖がポリオキシアルキレンである重合体(以下、ポリオキシアルキレン重合体(B)という)について代表して説明する。

【0012】(ポリオキシアルキレン重合体(B))式(1)で表される加水分解性ケイ素基を有するポリオキシアルキレン重合体(B)は、たとえば特開平3-47825、特開平3-72527、特開平3-79627などに提案されている。ポリオキシアルキレン重合体(B)は以下に述べるように、官能基を有するポリオキシアルキレン重合体を原料とし、その末端に有機基を介してまたは介さずして加水分解性ケイ素基を導入して製造されることが好ましい。

【0013】原料ポリオキシアルキレン重合体としては、触媒の存在下かつ開始剤の存在下、環状エーテルなどを反応させて製造される水酸基末端のものが好ましい。開始剤としては1つ以上の水酸基を有するヒドロキシ化合物などが使用できる。環状エーテルとしてはエチレンオキシド、プロピレンオキシド、ブチレンオキシド、ヘキシレンオキシド、テトラヒドロフランなどが挙

げられる。触媒としては、カリウム系化合物やセシウム系化合物などのアルカリ金属触媒、複合金属シアン化物錯体触媒、金属ポルフィリン触媒などが挙げられる。

【0014】本発明においては、原料ポリオキシアルキレン重合体として分子量8000～50000の高分子量のポリオキシアルキレン重合体を使用することが好ましい。したがってアルカリ触媒などを用いて製造した比較的分子量のポリオキシアルキレン重合体に塩化メチレンなどの多ハロゲン化合物を反応させることにより多量に得られるポリオキシアルキレン重合体や複合金属シアン化物錯体触媒を用いて製造したポリオキシアルキレン重合体を使用することが好ましい。

【0015】また、特に重量平均分子量( $M_w$ )および数平均分子量( $M_n$ )の比 $M_w/M_n$ が1.7以下のポリオキシアルキレン重合体を使用することが好ましく、 $M_w/M_n$ は1.6以下であることがさらに好ましく、 $M_w/M_n$ は1.5以下であることが特に好ましい。

【0016】本発明の加水分解性ケイ素基を有するポリオキシアルキレン重合体(B)はこのようなポリオキシアルキレン重合体を原料としてさらに末端基を変性して加水分解性ケイ素基とすることによって得られる。原料ポリオキシアルキレン重合体の $M_w/M_n$ が小さいほど、それを原料として得られるポリオキシアルキレン重合体(B)を硬化させた場合、弾性率が同じものでも硬化物の伸びが大きく高強度となり、かつ重合体の粘度が低くなり作業性に優れる。このようなポリオキシアルキレン重合体のなかでは特に複合金属シアン化物錯体を触媒として開始剤の存在下、アルキレンオキシドを重合させて得られるものが特に好ましく、そのようなアルキレンオキシド重合体の末端を変性して加水分解性ケイ素基としたものが最も好ましい。

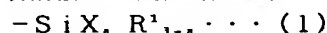
【0017】複合金属シアン化物錯体としては亜鉛ヘキサシアノコバルテートを主成分とする錯体が好ましく、なかでもエーテルおよび/またはアルコール錯体が好ましい。その組成は本質的に特公昭46-27250に記載されているものが使用できる。この場合、エーテルとしてはエチレングリコールジメチルエーテル(グリム)、ジエチレングリコールジメチルエーテル(ジグライム)などが好ましく、錯体の製造時の取り扱いの点からグリムが特に好ましい。アルコールとしてはトブタノールが好ましい。

【0018】原料ポリオキシアルキレン重合体の官能基数は2以上が好ましい。硬化物特性として柔軟性を大きくしたい場合には原料ポリオキシアルキレン重合体の官能基数は2または3が特に好ましい。良好な接着性や硬化性を得る場合には原料ポリオキシアルキレン重合体の官能基数は3～8が特に好ましい。原料ポリオキシアルキレン重合体としては、具体的にはポリオキシエチレン、ポリオキシプロピレン、ポリオキシブチレン、ポリオキシヘキシル、ポリオキシテトラメチレンおよび2

種以上の環状エーテルの共重合物が挙げられる。

【0019】特に好ましい原料ポリオキシアルキレン重合体は2～6価のポリオキシプロピレンポリオールであり、特にポリオキシプロピレンジオールとポリオキシプロピレントリオールである。また、下記(イ)や(ニ)の方法に用いる場合、アリル末端ポリオキシプロピレンモノオールなどのオレフィン末端のポリオキシアルキレン重合体も使用できる。

【0020】該ポリオキシアルキレン重合体(B)は、分子鎖の末端または側鎖に下記式(1)で表される加水分解性ケイ素基を有する。



(式(1)中、 $R^1$ は炭素数1～20の置換または非置換の1価の有機基であり、Xは水酸基または加水分解性基であり、aは1、2または3である。ただし、 $R^1$ が複数個存在するときはそれらの $R^1$ は同じでも異なってもよく、Xが複数個存在するときはそれらのXは同じでも異なってもよい。)

【0021】式(1)で表される加水分解性ケイ素基は、通常有機基を介して、原料ポリオキシアルキレン重合体に導入される。すなわち、ポリオキシアルキレン重合体(B)は式(6)で表される基を有することが好ましい。



(式(6)中、 $R^0$ は2価の有機基、 $R^1$ 、X、aは上記に同じ。)

【0022】式(6)中、 $R^1$ は炭素数1～20の置換または非置換の1価の有機基であり、好ましくは炭素数8以下のアルキル基、フェニル基またはフルオロアルキル基であり、特に好ましくは、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ヘキシル基、シクロヘキシル基、フェニル基などである。 $R^1$ が複数個存在するときはそれらの $R^1$ は同じでも異なってもよい。

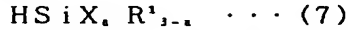
【0023】Xにおける加水分解性基としては、たとえばハロゲン原子、アルコキシ基、アシルオキシ基、アルケニルオキシ基、カルバモイル基、アミノ基、アミノオキシ基、ケトキシメート基などが挙げられる。

【0024】これらのうち炭素原子を有する加水分解性基の炭素数は6以下が好ましく、4以下が特に好ましい。好ましいXとしては炭素数4以下のアルコキシ基やアルケニルオキシ基、特にメトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基またはプロベニルオキシ基が例示できる。またXが複数個存在するときはそれらのXは同じでも異なってもよい。

【0025】aは1、2または3である。重合体1分子中の加水分解性ケイ素基の数は1～8が好ましく、2～6が特に好ましい。

【0026】原料ポリオキシアルキレン重合体へ加水分解性ケイ素基を導入する方法は特に限定されないが、たとえば以下の(イ)～(ニ)の方法で導入できる。

【0027】(イ)水酸基を有するポリオキシアルキレン重合体の末端に、オレフィン基を導入した後、式(7)で表されるヒドロシリル化合物を反応させる方法。

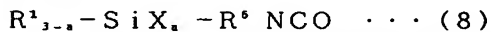


(式(7)中、 $\text{R}^{1'}$ 、 $\text{X}$ 、 $a$ は前記に同じ。)

【0028】オレフィン基を導入する方法としては、不飽和基および官能基を有する化合物を、水酸基を有するポリオキシアルキレン重合体の末端水酸基に反応させて、エーテル結合、エステル結合、ウレタン結合またはカーボネート結合などにより結合させる方法が挙げられる。アルキレンオキシドを重合する際に、アリルグリシジルエーテルなどのオレフィン基含有エポキシ化合物を添加して共重合させることにより原料ポリオキシアルキレン重合体の側鎖にオレフィン基を導入する方法も使用できる。

【0029】また、ヒドロシリル化合物を反応させる際には、白金系触媒、ロジウム系触媒、コバルト系触媒、パラジウム系触媒、ニッケル系触媒などの触媒を使用できる。塩化白金酸、白金金属、塩化白金、白金オレフィン錯体などの白金系触媒が好ましい。また、ヒドロシリル化合物を反応させる反応は、30～150℃、好ましくは60～120℃の温度で数時間行うことが好ましい。

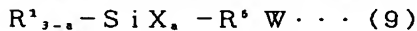
【0030】(ロ)水酸基を有するポリオキシアルキレン重合体の末端に式(8)で表される化合物を反応させる方法。



(式(8)中、 $\text{R}^{1'}$ 、 $\text{X}$ 、 $a$ は前記に同じ。 $\text{R}^6$ は炭素数1～17の2価炭化水素基。)

上記反応の際には、公知のウレタン化触媒を用いてもよい。また上記反応は20～200℃、好ましくは50～150℃の温度で数時間行うことが好ましい。

【0031】(ハ)水酸基を有するポリオキシアルキレン重合体の末端にトリレンジイソシアネートなどのポリイソシアネート化合物を反応させてイソシアネート基末端とした後、該イソシアネート基に式(9)で表されるケイ素化合物のW基を反応させる方法。



(式(9)中、 $\text{R}^{1'}$ 、 $\text{R}^6$ 、 $\text{X}$ 、 $a$ は前記に同じ。Wは水酸基、カルボキシル基、メルカプト基およびアミノ基(1級または2級)から選ばれる活性水素含有基。)

【0032】(ニ)水酸基を有するポリオキシアルキレン重合体の末端にオレフィン基を導入した後、そのオレフィン基と、Wがメルカプト基である式(9)で表されるケイ素化合物のメルカプト基を反応させる方法。

【0033】Wがメルカプト基である式(9)で表されるケイ素化合物としては、3-メルカプトプロピルトリメトキシシラン、3-メルカプトプロピルメチルジメトキシシラン、3-メルカプトプロピルジメチルメトキシ

シラン、3-メルカプトプロピルトリエトキシシラン、などが挙げられる。

【0034】上記反応の際には、ラジカル発生剤などの重合開始剤を用いてもよく、場合によっては重合開始剤を用いることなく放射線や熱によって反応させてもよい。重合開始剤としては、たとえばパーオキシド系、アゾ系、またはレドックス系の重合開始剤や金属化合物触媒などが挙げられる。重合開始剤としては具体的には、2,2'-アゾビスイソブチロニトリル、2,2'-アゾビス-2-メチルブチロニトリル、ベンゾイルパーオキシド、t-アルキルパーオキシエステル、アセチルパーオキシド、ジイソプロピルパーオキシカーボネートなどが挙げられる。また上記反応は20～200℃、好ましくは50～150℃で数時間～数十時間行うことが好ましい。

【0035】(主鎖がポリオキシアルキレン重合体以外である場合)重合体(A)の主鎖が、ポリエステル、ポリカーボネートの場合、それぞれ水酸基末端のポリエステル、水酸基末端のポリカーボネートを原料として、ポリオキシアルキレン重合体(B)と同様の製法で製造できる。

【0036】主鎖がポリオレフィンの場合、ポリブタジエンポリオールや水添ポリブタジエンポリオールなどの水酸基末端のポリオレフィンを原料としてポリオキシアルキレン重合体(B)と同様の製法で製造できる。また、1,4-ビス(1-クロロ-1-メチルエチル)ベンゼンを開始剤とし三塩化ホウ素を触媒としイソブチレンを重合させた後、脱塩化水素反応させて製造した、末端にイソプロペニル基を有するイソブチレン系重合体を原料として、ポリオキシアルキレン重合体(B)と同様の製法で製造できる。

【0037】(式(1)中のaが3である加水分解性ケイ素基)本発明における重合体(A)は一部または全部が「式(1)中のaが3である加水分解性ケイ素基」(以下、「加水分解性ケイ素基(E)」という)を有する重合体であることを要する。

【0038】「加水分解性ケイ素基(E)」としては、式(1)中のXが炭素数4以下のアルコキシ基である基、すなわち、炭素数4以下のアルコキシ基を有するトリアルコキシシリル基が特に好ましい。トリアルコキシシリル基を有する重合体は非常に反応性が高く、特に初期の硬化速度が非常に速い。

【0039】通常、式(1)で表される加水分解性ケイ素基における加水分解反応においては、水との反応によりシラノール基を発生し( $-\text{SiX} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow -\text{SiOH} + \text{HX}$ で表されるシラノール基発生反応)、さらに生じたシラノール基どうしが縮合、またはシラノール基と加水分解性ケイ素基を縮合してシロキサン結合を生じる反応(縮合反応)によって進むと考えられている。いったんシラノール基が発生した後は、縮合反応は順調に進

むと考えられる。トリアルコキシシリル基は、アルキルジアルコキシシリル基またはジアルキルアルコキシシリル基と比較して、シラノール基発生反応の初期における反応速度がきわめて速い。したがって、本発明の硬化性組成物は、短時間で十分な強度特性を発現し、特に接着性発現に至るまでの時間が短いという効果を有すると考えられる。

【0040】またトリアルコキシシリル基のうち、炭素数が小さいアルコキシ基を有するトリアルコキシシリル基の方が、炭素数の大きいアルコキシ基を有するトリアルコキシシリル基よりもシラノール基発生反応の初期における反応速度が速いため好ましく、トリメトキシシリル基、トリエトキシシリル基がより好ましく、トリメトキシシリル基がシラノール基発生反応の初期における反応速度がきわめて速いため最も好ましい。したがって、「加水分解性ケイ素基(E)」としてはトリメトキシシリル基であることが最も好ましい。また、重合体(A)中の、式(1)で表される加水分解性ケイ素基中における加水分解性ケイ素基(E)の割合は、用途、必要とする特性などに応じて変えうる。

【0041】重合体(A)が、該加水分解性ケイ素基として加水分解性ケイ素基(E)のみを有する重合体である場合、すなわち、重合体(A)における式(1)で表される加水分解性ケイ素基のほぼ100%(すなわち80~100%)が加水分解性ケイ素基(E)である場合には、硬化速度が大きいという効果があり、接着性発現に至る硬化性が特に優れた室温硬化性組成物が得られる。この場合、式(1)で表される加水分解性ケイ素基(E)の90~100%、特に95~100%が、加水分解性ケイ素基(E)であることが好ましい。

【0042】また、式(1)中のaが1または2である加水分解性ケイ素基と加水分解性ケイ素基(E)が混在している場合には、良好な伸び特性と速硬化性を両立しうる室温硬化性組成物が得られる。

【0043】この場合、重合体(A)における、式(1)で表される全加水分解性ケイ素基中の加水分解性ケイ素基(E)の割合が5~80%であることが好ましい。この割合を任意に変えることにより要求に応じた特性を自由に制御できる。すなわち加水分解性ケイ素基(E)の割合が5~50%のときは、硬化性を向上させるとともにシーリング材などで必要とされる良好な伸び特性や柔軟性を提供できる。また加水分解性ケイ素基(E)の割合が50~80%のときは、弾性接着剤などに必要とされる伸び特性を十分に確保できかつ飛躍的に硬化性を改善できる。

【0044】また、式(1)で表される加水分解性ケイ素基中において加水分解性ケイ素基(E)以外の加水分解性ケイ素基は式(1)中のaが2の加水分解性ケイ素基であることが特に好ましい。炭素数4以下のアルコキシ基を有するジアルコキシアルキルシリル基であること

が特に好ましい。ジメトキシメチルシリル基が最も好ましい。

【0045】式(1)中のaが1または2である加水分解性ケイ素基と加水分解性ケイ素基(E)が混在した、重合体(A)を得る方法には、たとえば、下記の方法(ホ)、(ヘ)があり、(ホ)、(ヘ)の方法を併用してもよい。

(ホ) 重合体(A)として、式(1)中のaが1または2である加水分解性ケイ素基および加水分解性ケイ素基(E)を併有する重合体を使用する。

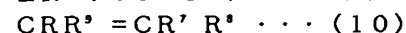
(ヘ) 重合体(A)として、式(1)中のaが1または2である加水分解性ケイ素基を有するポリオキシアルキレン重合体(B)および加水分解性ケイ素基(E)を有する重合体(A)の両方を使用する。

【0046】本発明における重合体(A)の分子量は、その使用される用途に応じて適当な値を選択できるが、重合体(A)の分子量は8000~50000であることが好ましい。

【0047】柔軟性が重視されるシーリング材などの用途には、分子量8000~50000の重合体が好ましい。分子量は、8000~25000であることが特に好ましく、12000~20000であることが最も好ましい。また強度が要求される接着剤などの用途には、分子量8000~30000の重合体が好ましい。8000より低い場合は硬化物が脆いものとなり30000を超える場合は高粘度のため作業性が著しく悪くなる。分子量は8000~20000であることがより好ましく、12000~20000であることが特に好ましい。

【0048】(重合性不飽和基含有単量体(C)を重合して得られる重合体(D))重合体(A)を必須成分とする、室温硬化性組成物は硬化性に優れる。本発明においては、重合体(A)のうち、ポリオキシアルキレン重合体(B)を使用する場合は、ポリオキシアルキレン重合体(B)が、さらに重合性不飽和基含有単量体(C)を重合して得られる重合体(D)を含有することが好ましい。重合体(D)を含有することにより、硬化反応の初期段階における接着性付与の効果、すなわち、接着強度を発現するまでの時間がきわめて短くなる効果が得られる。

【0049】重合性不飽和基含有単量体(C)の代表的なものとしては、たとえば下記式(10)で示される化合物が挙げられるが、これらに限定されない。



(式中、R、R'、R<sup>o</sup>、R<sup>o</sup>はそれぞれ独立に、水素原子、ハロゲン原子または1価の有機基である。)

【0050】R、R<sup>o</sup>における有機基としては炭素数1~10の1価の置換または非置換の炭化水素基であることが好ましい。R、R<sup>o</sup>はそれぞれ水素原子であることがより好ましい。R'、R<sup>o</sup>における有機基は炭素数1

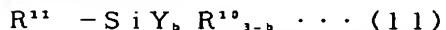


～10の1価の置換または非置換の炭化水素基、アルコキシ基、カルボキシ基、アルコキシカルボニル基、シアノ基、シアノ基含有基、アルケニル基、アシルオキシ基、カルバモイル基、ビリジル基、グリシジルオキシ基またはグリシジルオキシカルボニル基であることが好ましい。R<sup>7</sup> は水素原子、ハロゲン原子または炭素数1～10の1価の置換または非置換の炭化水素基であることが特に好ましい。

【0051】重合性不飽和基含有単量体(C)の具体例としては、スチレン、 $\alpha$ -メチルスチレン、クロロスチレンなどのスチレン系単量体；アクリル酸、メタクリル酸、アクリル酸メチル、メタクリル酸メチル、アクリル酸エチル、メタクリル酸エチル、アクリル酸ブチル、メタクリル酸ブチル、アクリル酸2-エチルヘキシル、メタクリル酸2-エチルヘキシル、アクリル酸ベンジル、メタクリル酸ベンジルなどのアクリル酸、メタクリル酸またはそのエステル、アクリルアミド、メタクリルアミドなどのアクリル系単量体；アクリロニトリル、2, 4-ジシアノブテン-1などのシアノ基含有単量体；酢酸ビニル、プロピオン酸ビニルなどのビニルエステル系単量体；ブタジエン、イソプレン、クロロプレンなどのジエン系単量体；ビニルグリシジルエーテル、アリルグリシジルエーテル、メタリルグリシジルエーテル、グリシジルアクリレート、グリシジルメタクリレートなどのグリシジル基含有単量体；およびこれら以外のオレフィン、不飽和エステル類、ハロゲン化オレフィン、ビニルエーテルなどが挙げられる。

【0052】重合性不飽和基含有単量体(C)は1種のみを使用してもよく2種以上を併用してもよい。シアノ基含有単量体、グリシジル基含有単量体またはスチレン系単量体を用いた場合、特にアクリロニトリル、グリシジルアクリレート、グリシジルメタクリレートまたはスチレンを用いた場合には、さらに優れた接着性や機械物性を発現するので好ましい。また、特に硬化後にゴム弾性を要する場合には、アクリル酸エステルを用いるのが好ましい。

【0053】重合性不飽和基含有単量体(C)として式(1)で表される加水分解性ケイ素基を有する重合性単量体を使用できる。このような加水分解性ケイ素基を有する重合性単量体としては特に下記式(11)で表される化合物が好ましい。



(式(11)中、R<sup>11</sup> は重合性不飽和基を有する1価の有機基であり、R<sup>10</sup>は炭素数1～20の置換または非置換の1価の有機基であり、Yは水酸基または加水分解性基であり、nは1、2または3である。ただし、R<sup>10</sup>

が複数個存在するときはそれらのR<sup>10</sup> は同じでも異なってもよく、Yが複数個存在するときはそれらのYは同じでも異なってもよい。)

【0054】加水分解性ケイ素基を有する重合性単量体

としては、加水分解性ケイ素基を有するビニル単量体、加水分解性ケイ素基を有するアクリル単量体などが挙げられる。具体的には下記のものが挙げられ、3-アクリロイルオキシプロピルトリメトキシシラン、3-メタクリロイルオキシプロピルトリメトキシシランが特に好ましい。

【0055】ビニルメチルジメトキシシラン、ビニルメチルジエトキシシラン、ビニルメチルジクロロシラン、ビニルトリメトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン、ビニルトリクロロシラントリス(2-メトキシエトキシ)ビニルシランなどのビニルシラン類、3-アクリロイルオキシプロピルメチルジメトキシシラン、3-メタクリロイルオキシプロピルトリメトキシシラン、3-アクリロイルオキシプロピルトリエトキシシラン、3-メタクリロイルオキシプロピルトリメトキシシラン、3-メタクリロイルオキシプロピルトリエトキシシランなどのアクリロイルオキシシラン類、メタクリロイルオキシシラン類など。

【0056】これらの他にも、たとえばケイ素原子を2～30個有するポリシロキサン化合物であって炭素-炭素2重結合および加水分解性基と結合したケイ素原子を併有する化合物も加水分解性ケイ素基を有する重合性単量体として使用できる。

【0057】上記の加水分解性ケイ素基を有する重合性単量体は1種のみを使用してもよく、2種以上を併用してもよい。加水分解性ケイ素基を有する重合性単量体を用いる場合、この単量体は重合性不飽和基含有単量体(C)100重量部中、0.01～20重量部用いるのが好ましい。

【0058】重合性不飽和基含有単量体(C)の一部または全部は、重合性不飽和基を有し、かつ、グリシジル基および/または式(1)で表される加水分解性ケイ素基を有する単量体であることが好ましい。

【0059】(重合体組成物)ポリオキシアルキレン重合体(B)が、さらに重合体(D)を含有する場合、ポリオキシアルキレン重合体(B)と重合体(D)とからなる重合体組成物は、以下に示す(ト)～(ル)の方法で製造できる。

【0060】(ト)ポリオキシアルキレン重合体(B)とあらかじめ重合性不飽和基含有単量体(C)を重合して得られる重合体(D)を混合する方法。

(チ)ポリオキシアルキレン重合体(B)中において重合性不飽和基含有単量体(C)の重合を行う方法。

(リ)不飽和基を含有するポリオキシアルキレン重合体(F)中において重合性不飽和基含有単量体(C)の重合を行った後、重合体(F)中の残存する不飽和基を式(1)で表される加水分解性ケイ素基に変換する方法。

変換方法は不飽和基に式(3)で表されるヒドロシリル化合物を反応させる方法が好ましい。



(ヌ) ポリオキシアルキレン重合体(B)の前駆体中において重合性不飽和基含有単量体(C)の重合を行った後、前駆体をポリオキシアルキレン重合体(B)に変換する方法。

(ル) 溶剤または希釈剤の存在下で重合性不飽和基含有単量体(C)の重合を行った後、ポリオキシアルキレン重合体(B)と混合し、必要に応じて次いで溶剤または希釈剤を留去する方法。

【0061】溶剤は、重合性不飽和基含有単量体(C)の種類に応じて適宜選択しうる。希釈剤としては不飽和基含有ポリオキシアルキレン重合体(F)が好ましい。重合の際、溶剤または希釈剤中に不飽和基を含有するポリオキシアルキレン重合体(F)を存在させることもできる。

【0062】重合性不飽和基含有単量体(C)重合の際には、ラジカル発生剤などの重合開始剤を用いてもよく、場合によっては重合開始剤を用いることなく放射線や熱によって重合させてもよい。重合開始剤、重合温度、重合時間などについては、前記(二)で述べたのと同様である。

【0063】本発明において重合体(D)を用いる場合は、重量比でポリオキシアルキレン重合体(B)/重合体(D)が100/1~1/300となる範囲で使用されることが好ましい。100/1~1/100、さらに100/1~1/10の範囲で使用されるのが、作業性などの点で特に好ましい。

【0064】重合体(D)は、ポリオキシアルキレン重合体(B)中に、微粒子状に均一に分散していてもまた均一に溶解していてもよい。組成物の粘度や作業性を考慮した場合には微粒子状に均一に分散していることが好ましい。

【0065】本発明では重合体を硬化させるために硬化触媒(K)が必須である。硬化触媒(K)を使用しない場合、加水分解性ケイ素基の架橋反応の反応速度が充分でない。

【0066】硬化触媒の使用量としては、重合体(A)または重合体(A)と重合体(D)の合計100重量部に対し、0.001~10重量部の範囲で使用するのがよく、0.01~5重量部使用するのが特に好ましい。

【0067】硬化触媒(K)は、2価スズのカルボン酸塩、2価ビスマスのカルボン酸塩および2価鉛のカルボン酸塩から選ばれる金属塩と有機アミン化合物の混合物とからなることが特に好ましい。これら金属カルボン酸塩そのものにも重合体(A)の硬化を促進する作用があるが、有機アミン化合物と併用することにより硬化性をさらに改良できる。

【0068】金属塩は直鎖状または分枝状の炭素数20以下の脂肪族カルボン酸の塩であることが好ましい。炭素数20以下の脂肪族カルボン酸としては、ヘプタン酸、2-エチルヘキサン酸、デカン酸、ラウリン酸、ス

テアリン酸などがある。これら金属塩は混合物であってもよい。

【0069】有機アミン化合物としては、炭素数20以下のモノアミンまたは炭素数20以下のポリアミンが好ましい。分子内にアミノ基と式(1)で表される加水分解性ケイ素基を有する化合物も使用できる。

【0070】炭素数20以下のアミンとしては、たとえば、炭素数20以下の脂肪族モノ(またはポリ)アミン、炭素数20以下の脂環族モノ(またはポリ)アミン、炭素数20以下の芳香族モノ(またはポリ)アミンから選ばれることが好ましい。具体的には以下のものが例示できる。

【0071】モノアミン：メチルアミン、エチルアミン、プロピルアミン、イソプロピルアミン、ブチルアミン、アミルアミン、ヘキシルアミン、オクチルアミン、ノニルアミン、ラウリルアミン、ジメチルアミン、ジエチルアミン、ジプロピルアミン、ジイソプロピルアミン、ジブチルアミン、ジアミルアミン、トリメチルアミン、トリエチルアミン、トリプロピルアミン、トリブチルアミン、トリアミルアミン、シクロプロピルアミン、シクロブチルアミン、シクロペンチルアミン、シクロヘキシルアミン、アニリン、N-メチルアニリン、N,N-ジメチルアニリン、N-エチルアニリン、N,N-ジエチルアニリン、トルイジン、ベンジルアミン、ジフェニルアミン、ジエタノールアミンなど。

【0072】ポリアミン：エチレンジアミン、トリメチレンジアミン、ヘキサメチレンジアミン、ドデカメチレンジアミン、ジエチレントリアミン、トリエチレントトラミン、テトラエチレンペンタミン、N,N,N',N'-テトラメチル-1,3-ブタンジアミン、N,N,N',N'-テトラメチルエチレンジアミンなど。

【0073】また分子内にアミノ基と式(1)で表される加水分解性ケイ素基を有する化合物としては、アミノ基含有シーリング剤として知られる分子内に加水分解性ケイ素基を有する有機アミン化合物、およびアミノ基含有シーリング剤エポキシ基含有シーリング剤として知られる分子内にエポキシ基と加水分解性ケイ素基とを有する化合物との反応物が特に好ましい。

【0074】アミノ基含有シーリング剤として具体的に、3-アミノプロピルトリメトキシシラン、N-(2-アミノエチル)-3-アミノプロピルトリメトキシシラン、3-アミノプロピルトリエトキシシラン、N-(2-アミノエチル)-3-アミノプロピルトリエトキシシラン、3-アミノプロピルメチルジメトキシシラン、N-(2-アミノエチル)-3-アミノプロピルメチルジメトキシシラン、3-アミノプロピルメチルジエトキシシラン、N-(2-アミノエチル)-3-アミノプロピルメチルジエトキシシランがある。

【0075】また、これらのアミノ基含有シーリング剤反応させるエポキシ基含有シーリング剤としては3-グリ

シジロキシプロピルトリメチルシラン、3-グリシジロキシプロピルトリエトキシシラン、3-グリシジロキシプロピルメチルジエトキシシラン、3-グリシジロキシプロピルメチルジエトキシシランなどがある。

【0076】上記の他、チタン酸アルキルエステル塩、有機ケイ素チタン酸塩、およびジブチルスズジラウレートなどのような各種4価の金属のカルボン酸の塩、アセチルアセトナート錯体、アセト酢酸エステレート錯体、各種の酸も使用できる。

【0077】本発明に使用するケイ素化合物(L)は式(2)で表される基を有し、加水分解により $R^2$ , SiOHを生成するケイ素化合物である。

$R^2$ , Si-... (2)

(式(2)中、 $R^2$ は炭素数1~20の置換または非置換の1価の炭化水素基、または水素原子であり、複数の $R^2$ は同じでも異なってもよい。)

【0078】このようなケイ素化合物(L)としては、特に式(12)、(13)または式(14)で表されるケイ素化合物を用いることが好ましい。

$R^1$  OSi $R^2$ , ... (12)

$R^1$  NHSi $R^2$ , ... (13) (式(12)、(13)中、 $R^2$ は前記に同じ、 $R^1$ は炭素数1~20の置換

または非置換の1価の炭化水素基であり、 $R^1$ は1価の有機基である。)

$R^1$  (OSi $R^2$ )<sub>n</sub>, ... (14)

(式(14)中、 $R^2$ は前記に同じ、 $R^1$ は炭素数1~20の多価ヒドロキシ化合物に由来する基であり、nは2以上である。)

【0079】 $R^2$ は炭素数1~10の非置換の炭化水素基であることが好ましく、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基などのアルキル基、フェニル基などのアリール基が挙げられる。メチル基が特に好ましい。 $R^2$ としては炭素数1~10の置換もしくは非置換の1価の炭化水素基であることが好ましい。 $R^1$ は1価の有機基である。 $R^1$ の炭素数は1~20、特に1~10であることが好ましい。 $R^1$ は上記式(2)で表される基を有する基であってもよく、アシル基または上記式(2)で表される基であることが好ましい。

【0080】 $R^1$ は炭素数1~20の多価ヒドロキシ化合物に由来する基であり、nは2以上である。

【0081】式(12)で表される化合物としては、たとえば、メトキシトリメチルシラン、エトキシトリメチルシラン、イソプロピルオキシトリメチルシラン、ブトキシトリメチルシラン、ヘキシルオキシトリメチルシラン、2-エチルヘキシルオキシトリメチルシラン、n-オクチルオキシトリメチルシラン、2-クロロプロピルオキシトリメチルシラン、フェノキシトリメチルシラン、2-メチルフェノキシトリメチルシラン、2-クロ

ロフェノキシトリメチルシラン、メトキシジメチルフェニルシラン、メトキシメチルジフェニルシラン、フェノキシジメチルフェニルシランなどが挙げられる。式(13)で表される化合物としては、N-トリメチルシリルアセトアミド、ヘキサメチルジシラザンなどが挙げられる。

【0082】式(14)で表される化合物としてはエチレングリコール、プロピレングリコール、1,3-プロパンジオール、ジブチレングリコール、1,2-ブタンジオール、1,4-ブタンジオール、1,6-ヘキサジオール、グリセリン、トリメチロールプロパン、ペンタエリスリトール、ソルビトールなどの多価ヒドロキシ化合物の水酸基をトリメチルシリルエーテル化した化合物などが挙げられる。このような化合物は多価ヒドロキシ化合物の水酸基を水酸化ナトリウム、水酸化カリウムなどのアルカリ金属水酸化物の存在下にクロロトリメチルシーリング剤反応させて副生するアルカリ金属ハロゲン化物を濾過、抽出などで除去し、蒸留して精製する方法や、多価ヒドロキシ化合物とヘキサメチルジシラザンおよびクロロトリメチルシランの混合物を反応させて副生する塩化アンモニウムを除去、精製することで合成できる。その他、式(12)や式(13)で表されるものの以外のケイ素化合物(L)としては、N-メチル-N-トリメチルシリルトリフルオロアセトアミド、ノナメチルトリシラザン、1-フェニル-4-トリメチルシリル-5-テトラゾリノン、N-トリメチルシリル-N,N'-ジフェニル尿素、N-トリメチルシリルイミダゾール、N-トリメチルシリルピペリジン、トリメチルシリルトリフルオロメチルスルホネート、トリメチルヨードシーリング剤トリメチルシリルニトリル、トリメチルシリルアジド、ビス(トリメチルシリル)アセトアミド、ビス(トリメチルシリル)トリフルオロアセトアミド、N,N-ジメチルアミノトリメチルシラン、N,N-ジエチルアミノトリメチルシラン、ヘプタメチルジシラザンなども使用しうる。

【0083】これらケイ素化合物(L)中では、 $R^2$ がメチル基である式(12)、式(13)、式(14)で表される化合物が特に好ましい。すなわち式(3)、式(4)、式(5)で表される化合物が好ましい。

【0084】式(14)で表される基。

$R^1$  OSi(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>, ... (3)

$R^1$  NHSi(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>, ... (4)

(式(3)中および式(4)中、 $R^1$ 、 $R^1$ は前記に同じである。)

$R^1$  (OSi(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>)<sub>n</sub>, ... (5)

(式(5)中、 $R^1$ は前記に同じである。)

【0085】ケイ素化合物(L)の使用量は、特に限定されず、目的とする硬化物の物性にあわせて使用量を自由に設定できるが、通常は重合体(A)が含有する加水分解性ケイ素基に含まれる加水分解性基のモル数に対し

て、ケイ素化合物(L)が含有するトリアルキルシリル基のモル数が5%から80%の間で使用する。

【0086】本発明の室温硬化性組成物は重合体(A)と硬化触媒(K)とケイ素化合物(L)を混合することによって得られるが、重合体(A)とケイ素化合物(L)を混合する方法については、大きく分けて以下の3通りがある。

【0087】第1の方法は、ケイ素化合物(L)を重合体(A)に単に添加する方法である。ケイ素化合物(L)の性状に応じて、加熱攪拌条件などを調整し、均一に分散、溶解させればよい。この場合完全に均一な状態にする必要はなく、不透明な状態であっても分散していれば十分に目的は達せられる。また必要に応じて、分散安定剤、たとえば界面活性剤などを併用してもよい。

【0088】第2の方法は、最終製品を使用する際に、ケイ素化合物(L)を所定量添加混合する方法である。たとえば2成分型のシーリング材として使用するような場合、基剤と硬化剤の他に第3成分としてケイ素化合物(L)を添加混合して使用できる。

【0089】第3の方法は、ケイ素化合物(L)をあらかじめ重合体(A)と反応させてしまうもので、必要に応じて、スズ系、チタン酸エステル系、酸または塩基性触媒を併用し、減圧下、加熱脱気する方法である。

【0090】(室温硬化性組成物)本発明の室温硬化性組成物は、下記の添加剤を含むことも可能である。以下、添加剤について説明する。

【0091】(充填剤)充填剤としては公知の充填剤が使用できる。充填剤の使用量は重合体(A)または重合体(A)と重合体(D)の合計100重量部に対して0.001~1000重量部、特に50~250重量部が好ましい。充填剤の具体例としては以下のものが挙げられる。これらの充填剤は単独で用いてもよく、2種以上併用してもよい。

【0092】表面を脂肪酸または樹脂酸系有機物で表面処理した炭酸カルシウム、該炭酸カルシウムをさらに微粉末化した平均粒径1μm以下の膠質炭酸カルシウム、沈降法により製造した平均粒径1~3μmの軽質炭酸カルシウム、平均粒径1~20μmの重質炭酸カルシウムなどの炭酸カルシウム類、フュームドシリカ、沈降性シリカ、無水ケイ酸、含水ケイ酸およびカーボンブラック、炭酸マグネシウム、ケイソウ土、焼成クレー、クレー、タルク、酸化チタン、ベントナイト、有機ベントナイト、酸化第二鉄、酸化亜鉛、活性亜鉛華、シラスバルーン、ガラスバルーン、木粉、バルブ、木綿チップ、マイカ、くるみ殻粉、もみ殻粉、グラファイト、アルミニウム微粉末、フリント粉末などの粉体状充填剤。石棉、ガラス繊維、ガラスフィラメント、炭素繊維、ケブラー繊維、ポリエチレンファイバーなどの繊維状充填剤。

【0093】(可塑剤)可塑剤としては公知の可塑剤が使用できる。可塑剤の使用量は重合体(A)または重合

体(A)と重合体(D)の合計100重量部に対して0.001~1000重量部が好ましい。可塑剤の具体例としては以下のものが挙げられる。

【0094】フタル酸ジオクチル、フタル酸ジブチル、フタル酸ブチルベンジルなどのフタル酸エステル類。アジピン酸ジオクチル、コハク酸ビス(2-メチルノニル)、セバシン酸ジブチル、オレイン酸ブチルなどの脂肪族カルボン酸エステル。ペンタエリスリトールエステルなどのアルコールエステル類。リン酸トリオクチル、リン酸トリクレジルなどのリン酸エステル類。エポキシ化大豆油、4,5-エポキシヘキサヒドロフタル酸ジオクチル、エポキシステアリン酸ベンジルなどのエポキシ可塑剤。塩素化パラフィン。2塩基酸と2価アルコールとを反応させてなるポリエステル類などのポリエステル系可塑剤。ポリオキシプロピレングリコールやその誘導体などのポリエーテル類、ポリ-α-メチルスチレン、ポリスチレンなどのスチレン系のオリゴマー類、ポリブタジエン、ブタジエン-アクリロニトリル共重合体、ポリクロロブレン、ポリイソブレン、ポリブテン、水添ポリブテン、エポキシ化ポリブタジエンなどのオリゴマー類などの高分子可塑剤。

【0095】(溶剤)また本発明の組成物を硬化性組成物として用いる場合、粘度の調整、組成物の保存安定性向上を目的として、溶剤を添加することもできる。溶剤の使用量は重合体(A)または重合体(A)と重合体(D)の合計100重量部に対して0.001~500重量部が好ましい。

【0096】溶剤としては脂肪族炭化水素類、芳香族炭化水素類、ハロゲン化炭化水素類、アルコール類、ケトン類、エステル類、エーテル類、エステルアルコール類、ケトンアルコール類、エーテルアルコール類、ケトンエーテル類、ケトンエステル類、エステルエーテル類を使用できる。アルコール類は、本発明の組成物を長期に保存する場合、保存安定性が向上するので好ましい。アルコール類としては、炭素数1~10のアルキルアルコールが好ましく、メタノール、エタノール、イソプロパノール、イソペンチルアルコール、ヘキシルアルコールなどが特に好ましい。

【0097】(脱水剤)また本発明の硬化性組成物の貯蔵安定性をさらに改良するために、硬化性や柔軟性に悪影響を及ぼさない範囲で少量の脱水剤を添加できる。脱水剤の使用量は重合体(A)または重合体(A)と重合体(D)の合計100重量部に対して0.001~30重量部が好ましい。

【0098】具体的には、オルトギ酸メチル、オルトギ酸エチルなどのオルトギ酸アルキル、オルト酢酸メチル、オルト酢酸エチルなどのオルト酢酸アルキル、メチルトリメトキシシラン、ビニルトリメトキシシラン、テトラメトキシシラン、テトラエトキシシランなどの加水分解性有機シリコン化合物、加水分解性有機チタン化合

10

20

30

40

50

物などを使用しうる。ビニルトリメトキシシラン、テトラエトキシシランがコスト、効果の点から特に好ましい。

【0099】(チキソ性付与剤) また垂れ性の改善のためチキソ性付与剤を使用してもよい。このようなチキソ性付与剤としては水添ひまし油、脂肪酸アミドなどが用いられる。

【0100】(老化防止剤) また、老化防止剤としては、一般に用いられている酸化防止剤、紫外線吸収剤、光安定剤が適宜用いられる。ヒンダードアミン系、ベンゾトリアゾール系、ベンゾフェノン系、ベンゾエート系、シアノアクリレート系、アクリレート系、ヒンダードフェノール系、リン系、硫黄系の各化合物を適宜使用できる。

【0101】(その他) また塗料の密着性や表面タックを長期にわたり改善する目的で、空気酸化硬化性化合物や光硬化性化合物を添加できる。空気酸化硬化性化合物の使用量は重合体(A)または重合体(A)と重合体(D)の合計100重量部に対して0.001~50重量部、光硬化性化合物の使用量は重合体(A)または重合体(A)と重合体(D)の合計100重量部に対して0.001~50重量部が好ましい。

【0102】このような空気酸化硬化性化合物としては桐油、アマニ油などに代表される乾性油や、該化合物を変性して得られる各種アルキッド樹脂、乾性油により変性されたアクリル系重合体、シリコン樹脂、ポリブタジエン、炭素数5~8のジエンの重合体や共重合体などのジエン系重合体、さらには該重合体や共重合体の各種変性物(マレイン化変性、ボイル油変性など)などが挙げられる。光硬化性化合物としては、多官能アクリレート類が通常用いられる。その他、顔料には酸化鉄、酸化クロム、酸化チタンなどの無機顔料およびフタロシアニンブルー、フタロシアニングリーンなどの有機顔料が挙げられる。

【0103】本発明の室温硬化性組成物は、シーリング剤、防水材、接着剤、コーティング剤などに使用でき、特に硬化物自体の十分な凝集力と被着体への動的追従性が要求される用途に好適である。

【0104】

【実施例】重合体P1~P24を用いて、硬化物を作製した実施例および比較例を以下に示す。なお、部とは重量部を示す。製造例6~19において、水酸基価換算分子量とは、原料である水酸基を有するポリオキシアルキレン重合体の水酸基価から換算した分子量を示す。M<sub>n</sub>/M<sub>w</sub>はゲルパーミエーションクロマトグラフにより溶媒としてテトラヒドロフランを用いて測定した値である。検量線はポリオキシアルキレンポリオールを用いて作成した。製造例20~23においては、分子量はゲルパーミエーションクロマトグラフにより溶媒としてテトラヒドロフランを用いて測定した。検量線はポリスチレ

ンを用いて作成した。

【0105】(製造例1)「ケイ素化合物の製造例」

滴下ロートと還流冷却管と攪拌機をつけた硝子製の反応容器にグリセリン1モルを入れ、さらに粉碎した水酸化ナトリウムを3.3モル添加した。攪拌下室温で滴下ロートからトリメチルクロロシラン3.0モルを1時間かけて滴下した。滴下終了後40℃に昇温して8時間攪拌した。反応が進むにつれて反応容器内に細かな塩化ナトリウムが析出してきた。核磁気共鳴スペクトルでトリメチルシリル基を分析することにより、反応がほぼ終了したことを確認した後、反応混合物を濾過し、濾液を塩化アンモニウム水溶液、イオン交換水の順で水層がpH試験紙で確認してほぼpH7になるまで充分洗浄後、飽和塩化ナトリウム水溶液で洗浄してから、有機層に無水硫酸ナトリウムを入れて乾燥した。無水硫酸ナトリウムを濾過によって除去し、減圧下で蒸留精製してグリセリンのトリメチルシリルエーテル(L1)を得た。水素の核磁気共鳴スペクトル分析で水酸基の98%がトリメチルシリルエーテルに変換されていることを確認した。

【0106】(製造例2)「ケイ素化合物の製造例」

製造例1と同様にして、トリメチロールプロpanの水酸基をトリメチルシリルエーテル化し、水酸基の98%がトリメチルシリルエーテル化されたトリメチロールプロpan(L2)を得た。

【0107】(製造例3)「ケイ素化合物の製造例」

滴下ロートと還流冷却管と攪拌機をつけた硝子製の反応容器に2-エチルヘキシルアルコール1.5モルを入れ、室温でトリメチルクロロシラン0.5モルとヘキサメチルジシラザン0.5モルの混合物を攪拌下で2時間かけて滴下した。滴下終了後、40℃で5時間攪拌し、さらに0.2モルのメタノールを添加して室温で終夜放置した。翌日、副生した塩化アンモニウムを濾過で除去し、濾液を塩化アンモニウム水溶液で洗浄した後に無水硫酸ナトリウムで乾燥、濾過してから、減圧下で蒸留精製して2-エチルヘキシルアルコールのトリメチルシリルエーテル(L3)を得た。

【0108】(製造例4)「ケイ素化合物の製造例」

滴下ロートと還流冷却管と攪拌機をつけた硝子製の反応容器にペンタエリスリトール0.5モルを入れ、室温でトリメチルクロロシラン0.7モルとヘキサメチルジシラザン0.7モルの混合物を攪拌下で2時間かけて滴下した。滴下終了後、40℃で5時間攪拌し、さらに0.2モルのメタノールを添加して室温で終夜放置した。翌日、副生した塩化アンモニウムを濾過で除去し、濾液を塩化アンモニウム水溶液で洗浄した後に無水硫酸ナトリウムで乾燥、濾過してから、減圧下で蒸留精製してペンタエリスリトールのトリメチルシリルエーテル(L4)を得た。水素の核磁気共鳴スペクトル分析で水酸基の98%がトリメチルシリルエーテルに変換されていることを確認した。

21

【0109】（製造例5）「ケイ素化合物の製造例」  
ソルビトールを開始剤とし、水酸化カリウムを触媒として公知の方法でプロピレンオキシドを重合して、重合体 1 g あたり水酸基が 4 ミリモルとなる重合体を得た。この重合体の水酸基に対して当モルのナトリウムメトキシドのメタノール溶液を添加し、加熱減圧下で脱メタノール反応を行うことによって重合体水酸基をナトリウムアルコキシドに変換した。ここへ重合体の水酸基の 25% に当たる量のアリルクロライドと重合体の水酸基の 75% に当たる量のトリメチルクロシランを添加して反応させた。混合物をヘキサンで希釈後、水洗して塩を除き無水硫酸ナトリウムを添加して乾燥した。濾過で硫酸ナトリウムを除去した濾液からヘキサンを留去し、得られた重合体に対して塩化白金酸 4 ppm を添加し、さらにメチルトリメトキシシランを反応させて、トリメトキシシリル基とトリメチルシリル基を両方持ったポリプロピレン重合体を得た（L5）。

【0110】（製造例6）「ポリマーの製造例」  
グリセリンを開始剤とし亜鉛ヘキサシアノコバルテート-グライム錯体触媒の存在下プロピレンオキシドを反応させた。水酸基価換算分子量 17000、かつ  $M_n/M_w = 1.3$  のポリプロピレンオキシドにナトリウムメトキシドのメタノール溶液を添加し、加熱減圧下メタノールを留去してポリプロピレンオキシドの末端水酸基をナトリウムアルコキシドに変換した。次に塩化アリルを反応させた。未反応の塩化アリルを除去し、精製して、アリル基末端ポリプロピレンオキシドを得た（これを重合体 U1 とする）。残存する水酸基を水酸基価の測定法で分析したところ 0.01 ミリモル/g であった。重合体 U1 に対しヒドロシリル化合物であるトリメトキシシランを白金触媒の存在下反応させ、末端に平均 2 個のトリメトキシシリル基を有する重合体 P1 を得た。

【0111】（製造例7）「ポリマーの製造例」  
プロピレングリコールを開始剤とし亜鉛ヘキサシアノコバルテート-グライム錯体触媒の存在下プロピレンオキシドを反応させて得られた水酸基価換算分子量 17000、かつ  $M_n/M_w = 1.3$  のポリプロピレンオキシドを用い、製造例 6 と同様の方法で末端にアリル基を有するポリプロピレンオキシドを得た（残存する水酸基は 0.01 ミリモル/g）。この反応物に対しヒドロシリル化合物であるトリメトキシシランを白金触媒の存在下反応させ、末端に平均 1.3 個のトリメトキシシリル基を有する重合体 P2 を得た。

【0112】（製造例8）「ポリマーの製造例」  
ソルビトールを開始剤とし亜鉛ヘキサシアノコバルテート-グライム錯体触媒の存在下プロピレンオキシドを反応させて得られた水酸基価換算分子量 15000、かつ  $M_n/M_w = 1.3$  のポリプロピレンオキシドを用い、製造例 6 と同様の方法で末端にアリル基を有するポリプロピレンオキシドを得た（残存する水酸基は 0.01 ミ

22

リモル/g）。この反応物に対しヒドロシリル化合物であるトリメトキシシランを白金触媒の存在下反応させ、末端に平均 3.9 個のトリメトキシシリル基を有する重合体 P3 を得た。

【0113】（製造例9）「ポリマーの製造例」  
製造例 6 で製造した重合体 U1 に対して、ヒドロシリル化合物であるメチルジメトキシシーリング剤トリメトキシシーリング剤をモル比にして 30 対 70 の割合に混合した混合物を白金触媒の存在下反応させ、末端に平均 0.6 個のメチルジメトキシシリル基と平均 1.4 個のトリメトキシシリル基を併有する重合体 P4 を得た。

【0114】（製造例10）「ポリマーの製造例」  
製造例 6 で製造した重合体 U1 に対して、シリル化合物である 3-メルカプトプロピルトリメトキシシランを、重合開始剤である 2, 2'-アゾビス-2-メチルプロピロニトリルを用いて反応させ、末端に平均 2 個のトリメトキシシリル基を有する重合体 P5 を得た。

【0115】（製造例11）「ポリマーの製造例」  
グリセリンを開始剤として亜鉛ヘキサシアノコバルテート触媒を用いてプロピレンオキシドの重合を行い、水酸基価換算分子量 17000、かつ  $M_n/M_w = 1.3$  のポリオキシプロピレントリオールを得た後、精製した。これにイソシアネートプロピルトリメトキシシランを加え、ウレタン化反応を行い末端をトリメトキシシリル基に変換して、末端に平均 2 個のトリメトキシシリル基を有する分子量 18000 の重合体 P6 を得た。

【0116】（製造例12）「ポリマーの製造例」  
製造例 6 で製造した重合体 U1 に対して、ヒドロシリル化合物であるメチルジメトキシシランを白金触媒の存在下反応させ、末端に平均 2 個のメチルジメトキシシリル基を有する重合体 P7 を得た。

【0117】（製造例13）「ポリマーの製造例」  
製造例 12 においてヒドロシリル化合物としてメチルジメトキシシランの代わりにメチルジエトキシシランを使用する以外は製造例 12 と同様に行い、重合体 P7 の代わりに末端に平均 2 個のメチルジエトキシシリル基を有する重合体 P8 を得た。

【0118】（製造例14）「ポリマーの製造例」  
プロピレングリコールを開始剤とし亜鉛ヘキサシアノコバルテート-グライム錯体触媒の存在下プロピレンオキシドを反応させて得られた水酸基価換算分子量 7000、かつ  $M_n/M_w = 1.2$  のポリプロピレンオキシドを用い、製造例 6 と同様の方法で末端にアリル基を有するポリプロピレンオキシドを得た（残存する水酸基は 0.01 ミリモル/g）。この反応物に対しヒドロシリル化合物であるメチルジメトキシシランを白金触媒の存在下反応させ、末端に平均 1.3 個のメチルジメトキシシリル基を有する重合体 P9 を得た。

【0119】（製造例15）「ポリマーの製造例」  
プロピレングリコールを開始剤とし亜鉛ヘキサシアノコ

10

20

30

40

50

バルテート・グライム錯体触媒の存在下プロピレンオキシドを反応させて得られた水酸基価換算分子量7000、かつ $M_w/M_n = 1.2$ のポリプロピレンオキシドを用い、製造例6と同様の方法で末端にアリル基を有するポリプロピレンオキシドを得た（残存する水酸基は0.01ミリモル/g）。この反応物に対しヒドロシリル化合物であるトリメトキシシランを白金触媒の存在下反応させ、末端に平均1.3個のトリメトキシシリル基を有する重合体P10を得た。

【0120】（製造例16）「ポリマーの製造例」

水酸化カリウム触媒を用いて得られた水酸基価換算分子量3000のポリオキシプロピレンジオールにナトリウムメトキシドのメタノール溶液を添加し、加熱減圧下メタノールを留去して末端水酸基をナトリウムアルコキシドに変換した。次にクロロプロモメタンと反応させて高分子量化を行った後、続いて塩化アリルを反応させた。未反応の塩化アリルを除去し、精製して、末端にアリルオキシ基を有するポリプロピレンオキシド（ $M_w/M_n = 1.9$ ）を得た（残存する水酸基は0.01ミリモル/g）。これにヒドロシリル化合物であるトリメトキシシランを白金触媒の存在下に反応させて、末端に平均1.3個のトリメトキシシリル基を有する分子量7000の重合体P11を得た。

【0121】（製造例17）「ポリマーの製造例」

水酸化カリウム触媒を用いて得られた水酸基価換算分子量6000の、（ $M_w/M_n = 1.9$ ）のポリオキシプロピレンジオールを用い、製造例6と同様の方法で末端にアリルオキシ基を有するポリプロピレンオキシドを得た（残存する水酸基は0.01ミリモル/g。これにヒドロシリル化合物であるトリメトキシシランを白金触媒の存在下に反応させて、末端に平均1.3個のトリメトキシシリル基を有する重合体P12を得た。

【0122】（製造例18）「ポリマーの製造例」

製造例6で製造した重合体U1に対して、ヒドロシリル化合物であるトリエトキシシランを白金触媒の存在下反応させ、末端に平均2個のトリエトキシシリル基を有する重合体P13を得た。

【0123】（実施例1～19および比較例1～5）重合体P1～P13のうち、表1～3に示す重合体100部に対し、膠質炭酸カルシウム100部、重質炭酸カルシウム50部、表1～3に示す可塑剤を50部、空気硬化性油化合物（桐油）5部、光硬化性化合物（東亜合成製アロニクスM309）3部、チキソ性付与剤3部、ベンゾトリアゾール系光安定剤（チバ・スペシャリティケミカルズ品チヌビン327）1部、表1～3に示す3級ヒンダードアミン系光安定剤1部、ヒンダードフェノール系酸化防止剤（チバ・スペシャリティケミカルズ品イルガノックス245）1部、および表1～3に示すケイ素化合物1.3部（L1、L2、L4、LA）または1.7部（L3、LB）または5部（L5）、および硬

化触媒として2-エチルヘキサンスズ（日本化学産業製オクチャックス錫）3部とラウリルアミン0.75部の混合物を添加して、均一に混合し硬化性組成物を得た。得られた硬化物について下記の試験を行った。結果を表1～3に示す。なお、実施例19はP5/P7=7/3（重量比）で混合した混合物100部を用いた。

【0124】＜針入度＞直径4cmの円筒形のカップ中に4cmの厚みになるように硬化性組成物を流し込み、20℃で65%湿度の雰囲気下に6時間放置した。その後JIS K2530に準拠した針入度計を用い、アスファルト用1.25gの針を使用して表面から深さ方向への硬化の様子をみた。すなわち鉛直方向上方から下方への5秒間の針の進入度（針入度、単位：cm）を測定した。針入度が大きい方が表面からの硬化が進んでいないことを表している。

【0125】＜表面タック＞組成物を20℃、65%湿度で養生し、1日後、3日後および7日後の表面タックを指触により評価した。さらにこの硬化物を50℃、60%湿度で7日間（計14日）養生し、タックの評価をした。ここで表面タックの評価は、◎：全くべとつかない、○：ややべとつきがある、△：かなりべとつきがある、×：きわめてべとついている、とした。

【0126】＜50%引張応力（M50）＞JIS A5758に準拠して、被着体としてアルミニウム板を用いH型引張試験サンプルを作製した。標準状態で14日間、さらに30℃で14日間養生した後、引張試験を行い50%引張応力を測定した。

【0127】なお、表1～3の記号の意味は下記のとおりである。

（重合体の末端基）

TM：トリメチルシリル基、DM：メチルジメトキシシリル基、TE：トリエトキシシリル基、DE：メチルジメトキシシリル基：DE。

【0128】（ケイ素化合物）

L1～L5：実施例の合成例による。LA：ヘキサメチルジシラザン、LB：フェニルオキシトリメチルシラン。

【0129】（ヒンダードアミン系光安定剤）

A：アデカスタブLA-52、B：アデカスタブLA-62、C：アデカスタブLA-67、D：アデカスタブLA63P、E：チヌビン144、F：チヌビン765、G：CHIMASSORB119FL、H：サノールLS765（A～D：旭電化工業（株）製、E～G：チバ・スペシャリティケミカルズ品、H：三共（株）製）。

【0130】（可塑剤）

A：フタル酸ジ（2-エチルヘキシル）、B：分子量10000のポリオキシプロピレングリコールの末端アリルエーテル化物、C：4,5-エポキシシクロヘキサノ-1,2-ジカルボン酸ジ（2-エチルヘキシル）、A



+C : A/C = 1/1 (重量比) の混合物。

【0131】(製造例19)「ポリマーの製造例」

特開平1-170681に記載された方法に基づき、4-ビス(1-クロロ-1-メチルエチル)ベンゼンを開始剤として三塩化ホウ素を触媒としてイソブチレンを重合させた後脱塩化水素して製造した両末端に約92%の割合でイソプロペニル基を有する分子量が約5000のイソブチレン系重合体に塩化白金酸を触媒としてトリクロロシランを90℃12時間で反応させ、さらにオルトギ酸メチルとメタノールを反応させることで末端に平均1.2個のトリメトキシシリル基を有するポリイソブチレン系重合体P15を得た。

【0132】(製造例20)「ポリマーの製造例」

特開平1-170681に記載された方法に基づき、4-ビス(1-クロロ-1-メチルエチル)ベンゼンを開始剤として三塩化ホウ素を触媒としてイソブチレンを重合させた後脱塩化水素して製造した両末端に約92%の割合でイソプロペニル基を有する分子量が約5000のイソブチレン系重合体に塩化白金酸を触媒としてメチルジクロロシランを90℃12時間で反応させ、さらにオルトギ酸メチルとメタノールを反応させることで末端に平均1.2個のメチルジメトキシシリル基を有するポリイソブチレン系重合体P16を得た。

【0133】(製造例21)「ポリマーの製造例」

末端に水酸基を有する水添ポリブタジエン(ポリテールHA、三菱化学社製)の末端水酸基に対して90モル%の3-イソシアネートプロピルトリメトキシシランを反応させて、末端に平均1.3個のトリメトキシシリル基を有する水添ポリブタジエン重合体P17を得た。

【0134】(製造例22)「ポリマーの製造例」

末端に水酸基を有する水添ポリブタジエン(ポリテールHA、三菱化学社製)の末端水酸基に対して90モル%の3-イソシアネートプロピルメチルジメトキシシランを反応させて、末端に平均1.3個のメチルジメトキシシリル基を有する水添ポリブタジエン重合体P18を得た。

【0135】(実施例20~22および比較例6~8)

重合体P15~P18のうち、表4に示す重合体100部に対し、膠質炭酸カルシウム100部、重質炭酸カルシウム50部、炭化水素系高沸点溶剤(日本石油化学社製ハイゾール)75部、硫酸ナトリウム水和物5部、タレ止め剤1部、表4に示すケイ素化合物1.5部、硬化触媒として2-エチルヘキサンスズ2部とラウリルアミン0.7部の混合物、ベンゾトリアゾール系紫外線吸収剤(チヌビン327)1部、3級ヒンダードアミン系光安定剤(チヌビン144)1部、およびヒンダードフェノール系酸化防止剤(イルガノックス245)1部を添加して、均一な混合物とし、実施例1~20に示したのと同様の試験を行った。なお、実施例22は表中に示した2種の重合体の等重量混合物を使用して試験を行っ

た。結果を表4に示す。また、表中の記号は、表1~3と同様の意味を示す。

【0136】(製造例23)「ポリマーの製造例」

重合体P1の100gを攪拌機つきの反応器に入れて100℃に加熱し、そこへ滴下ロートから、アクリロニトリル15gとスチレン15gおよび2,2'-アゾビスイソブチロニトリル0.3gの溶液を攪拌しながら3時間かけて添加した。さらに2時間100℃で加熱攪拌を続けてから、減圧下で脱気操作を行い、白濁状の重合体混合物P19を得た。

【0137】(製造例24)「ポリマーの製造例」

原料を重合体P1(トリメトキシシリル基末端)の代わりに重合体P7(メチルジメトキシシリル基末端)を使用すること以外は、製造例18と同様にして重合体混合物P20を製造した。

【0138】(製造例25)「ポリマーの製造例」

重合体P1の50gおよび重合体P7の50gを攪拌機つきの反応器にいれ、トルエン50gを加えて希釈した。この混合物を100℃に加熱し、アクリロニトリル20g、スチレン20g、グリンジルメタクリレート5g、および3-メタクリロイルオキシプロピルトリメトキシシラン2gに2,2'-アゾビスイソブチロニトリル0.3gを溶解した溶液を3時間かけて攪拌下滴下した。滴下終了後さらに2,2'-アゾビスイソブチロニトリル0.2gのトルエン溶液を30分かけて滴下した後、100℃で3時間加熱攪拌した。得られた混合物から100℃減圧下でトルエンを留去して、白濁状の重合体混合物P21を得た。

【0139】(製造例26)「ポリマーの製造例」

原料を重合体P1とP7の混合物に代えて重合体P7(メチルジメトキシシリル基末端)を使用すること以外は、製造例20と同様にして白濁状の重合体混合物P22を製造した。

【0140】(製造例27)「ポリマーの製造例」

重合体P13の100gを攪拌機つきの反応器にいれた。これを100℃に加熱し、スチレン5g、メタクリル酸メチル10g、メタクリル酸ブチル7g、メタクリル酸オクタデシル2g、3-メタクリロイルオキシプロピルトリメトキシシラン18g、2,2'-アゾビスイソブチロニトリル0.5gを溶解した溶液を3時間かけて攪拌下滴下した。滴下終了後さらに2,2'-アゾビスイソブチロニトリル0.2gのトルエン溶液を30分かけて滴下した後、100℃で3時間加熱攪拌した。得られた混合物から100℃減圧下でトルエンを留去して、白濁状の重合体混合物P23を得た。

【0141】(実施例24~26および比較例9~10)

重合体P19~P23のうち、表5に示す重合体100部に対し、膠質炭酸カルシウム50部、重質炭酸カルシウム50部、チキソ性付与剤3部、表5に示すケイ素化合物2部、ベンゾトリアゾール系紫外線吸収剤(チ



ヌビン327) 1部、3級ヒンダードアミン系光安定剤  
(チヌビン144) 1部、およびヒンダードフェノール  
系酸化防止剤(イルガノックス245) 1部を添加して  
均一に混合し、さらに硬化触媒としてオクチル酸錫3部  
とラウリルアミン0.75部の混合物を添加して均一に\*

\* 混合し硬化性組成物を得た。実施例 1 ~ 20 に示したのと同様の試験を行った。結果を表 5 に示す。なお、表中の記号は、表 1 ~ 3 と同様の意味を示す。

【0142】

【表1】

		実施 例 1	実施 例 2	実施 例 3	実施 例 4	実施 例 5	実施 例 6	実施 例 7	実施 例 8
重合体		P1	P1	P1	P1	P1	P1	P1	P1
末端基		TM	TM	TM	TM	TM	TM	TM	TM
元素化合物		L1	L2	L3	L4	L5	LA	LB	L2
光安定剤		B	A	C	D	E	F	G	G
可塑剤		A+C	A+C	A+C	A+C	A+C	A+C	A+C	B
針入度 (cm)		0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
表面 力	1 日後	○	○	○	○	○	○	○	○
	2 日後	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎
	7 日後	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎
	14 日後	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎
M 50 (N/cm <sup>2</sup> )		16	20	22	18	19	17	20	22

【0143】

※ ※ 【表2】

		実施 例 9	実施 例 10	実施 例 11	実施 例 12	実施 例 13	実施 例 14	実施 例 15	実施 例 16
重合体		P2	P3	P4	P5	P6	P10	P11	P12
末端基		TM	TM	TM /DM	TM	TM	TM	TM	TM
々素化合物		L2	L2	L2	L2	L2	L2	L2	L2
光安定剤		B	B	B	D	D	D	E	E
可塑剤		A+C	A+C	A+C	A+C	A	A	B	B
針入度 (cm)		0.5	0.5	1.5	0.5	0.5	1.5	1	1.5
表面 力	1 日後	○	○	○	○	○	○	△	△
	2 日後	◎	◎	◎	◎	◎	◎	○	○
	7 日後	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎
	14 日後	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎
M 50 (N/cm <sup>2</sup> )		14	23	17	21	15	25	16	23

【0144】

★ ★ 【表3】

		実施 例 17	実施 例 18	実施 例 19	比較 例 1	比較 例 2	比較 例 3	比較 例 4	比較 例 5
重合体		P13	P1	P5 /P7	P1	P9	P7	P8	P9
末端基		TE	TM	TM /DM	TM	DM	DM	DE	DM
元素化合物		L2	L2	L2	なし	なし	L2	L2	L2
光安定剤		E	H	A	B	B	A	E	D
可塑剤		B	なし	A+C	A+C	A+C	A+C	A+C	A+C
針入度 (cm)		1.8	0.5	1	0.5	2.5	2.8	3.4	3.6
表面 特性	1 日後	○	○	○	○	×	△	×	×
	2 日後	◎	◎	◎	○	×	○	△	△
	7 日後	◎	◎	◎	◎	×	◎	◎	△
	14 日後	◎	◎	◎	△	×	◎	◎	○
M 50 (N/cm <sup>2</sup> )		15	26	15	35	15	30	30	20

【0145】

	実施 例 20	実施 例 21	実施 例 22	比較 例 6	比較 例 7	比較 例 8
重合体	P15	P17	P15 /P16	P15	P16	P18
末端基	TM	TM	TM /DM	TM	DM	DM
ハ素化合物	L2	L2	L2	なし	L2	L2
針入度 (cm)	0.5	0.5	1	0.5	3.3	3.5
表面 タック	1日後	○	○	○	×	×
	2日後	◎	◎	◎	△	△
	7日後	◎	◎	◎	○	○
	14日後	◎	◎	◎	○	○
M 50 (N/cm <sup>2</sup> )	28	22	22	40	23	20

\*【0147】

【発明の効果】初期の表面タックの低減効果が大きく、硬化性に優れる。

10

【0146】

【表5】

	実施 例 24	実施 例 25	実施 例 26	比較 例 9	比較 例 10
重合体	P19	P21	P23	P20	P22
末端基	TM	TM /DM	TE	DM	DM
ハ素化合物	L2	L2	L2	なし	なし
針入度 (cm)	0.5	0.5	1	2.8	3.2
表面 タック	1日後	○	○	×	×
	2日後	◎	◎	△	△
	7日後	◎	◎	△	△
	14日後	◎	◎	△	△
M 50 (N/cm <sup>2</sup> )	25	23	21	28	30

20

\*

フロントページの続き

(72)発明者 林 朋美  
神奈川県横浜市神奈川区羽沢町1150番地  
旭硝子株式会社内

Fターム(参考) 4J002 CP031 EG047 EN018 EN068  
EN108 EX036 EX076 FD207  
FD208